

とやま科学オリンピック 2021

高 校

化学分野

実 験 問 題

2021年8月4日(水)

時間: 前半 9時20分～10時40分(80分)

後半 11時10分～12時30分(80分)

注意事項

1. 指示があるまで、問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読むこと。
2. 問題は9ページあります。
3. 実験問題は、チームで協力して行います。
4. 机の上に置けるものは、「大会参加にあたって」で定められたものと与えられた実験器具のみとします。
5. 解答はすべて解答用レポート用紙に記入し、レポート用紙を1部提出すること。
6. 参加番号を提出するレポート用紙の決められた欄に記入すること。
7. 観察・実験等にあたっては、安全に十分に注意すること。
8. 実験中にけがをしたり、器具の故障・破損が生じたりしたときは速やかに申し出ること。
7. 途中で気分が悪くなった場合や、トイレに行きたくなった場合には、すぐに申し出ること。

みなさんの健闘を期待しています。

富山県 富山県教育委員会

【使用できる器具や薬品】（ここにないものは使用できません）

◆ 各机に用意されているもの

シャーレ [2],

ろ紙 小 [3]（プラカップの底に入れる サイズに注意）,

紙やすり [1],

金属（A～C） [鉄, 銅, 亜鉛 各1], 電圧計 [1],

ふたつきプラカップ [3]（ふたには穴を開けておく 底の深いもの）,

鉄くぎ [3], 銅線 [3], 窒素ボンベ [1], 酸素ボンベ [1],

みのむしリード線（赤, 黒） [各1],

丸シール [4], ラベルシール [10] または付箋

ポリスポイト [2],（塩化アンモニウム用, 飽和食塩水用）

10mL プラスチックメスピペット [2],（ジメチルグリオキシム用, 塩化ニッケル用）

安全ピペッター [1],

ペーパータオル [1],

目盛り付試験管 [2],

試験管立て [1],

300mL ビーカー [1]（実験で使うお湯は共有の実験台にとりに行く）

廃液用プラカップ（廃液入れ）

洗浄びん（蒸留水が入っている） [1],

飽和食塩水の入ったポリびん [1],

塩化アンモニウム水溶液の入ったポリびん [1],

1%フェノールフタレイン溶液の入った点眼びん [1],

0.25 mol/L ヘキサシアニド鉄(Ⅲ) 酸カリウム水溶液の入った点眼びん [1],

0.05mol/L 塩化ニッケル(Ⅱ) エタノール溶液の入ったポリびん [1],

0.05mol/L ジメチルグリオキシム エタノール溶液の入ったポリびん [1]

◆ 共有の実験台に用意されているもの

ポット（お湯）

富山県を代表するものづくり産業に、高岡銅器があります。

長い歴史と伝統を受け継ぐ高岡銅器には、お寺のぼんしょう梵鐘、仏具、美術品、インテリア用品など多彩なものがあり、原型製作・鋳造・彫金・着色などの各工程で高い技術を持った職人たちが、分業制で作品を仕上げています。

今日では銅や亜鉛、鉛、スズの合金を用いた作品のほかにも、世界初のスズ 100%の曲がる食器、廃アルミニウムからエネルギーを取り出す技術、金属を腐食させて彩色する着色技術など、新たな富山の魅力として様々な金属を用いたものづくりが富山から世界へ広がっています。以下の問いでは、これら、金属の化学的な性質について調べる実験を行っています。



参照：「ふるさと富山の自然・科学ものがたり」富山県教育委員会

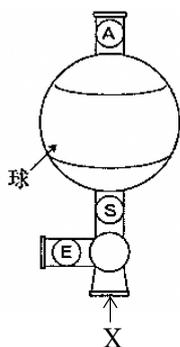
写真：とやま観光ナビ (info-toyama.com)

<電圧計について> 電圧計は本来、測定する2点間に並列に接続する。



内部抵抗が非常に大きく、わずかな電流で作動するように作られている。電池の起電力を測定するとき、電池に電流が流れると電圧降下を起こしてしまい、正しい起電力を測ることができない。このため、起電力の測定には本来、電位差計（電流を流さずに電位差を測定）を用いる。本実験では電圧計を電池に直列につないで大まかな電池の起電力を測定する。

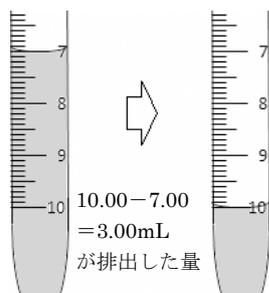
資料1：安全ピペッターの使い方



- ・液体を吸い取る器具（ホールピペット、メスピペット等）を X に差し込む。
- ※奥まで入れすぎて、E につながる穴をふさがないこと。（抜け落ちない程度まで差し込む）
- ・A のボタンを押しながら、球部をつぶして中の空気を追い出す。
- ・S のボタンを押しながら、液体を吸い上げる。
- ・E のボタンを押しながら、液体を排出する。

参照：実験化学テキスト 富山県理科学会 p3

資料2：メスピペットの使い方



- ・目の高さを吸い上げた液面に合わせ、液面の中央の目盛を読み取る。目盛を見て、取り出したい量の液体を容器に排出する。
- ・メスピペットはビュレットと同様に、目盛りの範囲内で排出した量をはかる器具である。目盛のついてない下部先端にも液体が入っているので、例えば 10mL メスピペットなら、目盛 0 まで吸い上げた液体を先端まですべて出してしまうと、10mL 以上排出することになるので注意すること。

1 次の文章を読み、下の問いに答えなさい。

金属の単原子イオンは、水溶液中では陽イオンとして存在します。一部の金属イオンは人体に対して強い毒性をもっており、イタイタイ病の原因であるカドミウムイオン Cd^{2+} はその一例です。工業排水などに有害な金属イオンが含まれる場合は、これらをしっかりと除去する必要があります。

水溶液中の金属イオンを除去する方法の一つに、その金属イオンに対応した適切な試薬（沈殿剤）を加えて金属イオンを水に溶けにくい物質に変え、沈殿させて除去する凝集沈殿法があります。例えば、工業排水中に含まれるカドミウムイオン Cd^{2+} は、水酸化物イオン OH^- と反応させて、水酸化カドミウム $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の沈殿として取り除くことができます。

ニッケル（Ⅱ）イオン Ni^{2+} は緑色をしており、ジメチルグリオキシム（以降 DMG と表す）と反応し、エタノールに不溶な赤色の化合物として沈殿します。この反応における Ni^{2+} イオンと DMG の最適な物質質量比を求めるために、次の【実験】を行い、表の【結果】を得ました。

【実験】

(i) 0.05mol/L の塩化ニッケル（Ⅱ）のエタノール溶液と 0.05mol/L の DMG のエタノール溶液を、全体が 10mL となるように下の表のア～カの量で目盛り付試験管にそれぞれ取り、混合した。

(ii) (i) のア～カの試験管を約 50～60℃のお湯に 10 分つけて反応させた後、十分な時間静置したところ、図 1 のように沈殿が観察できた。

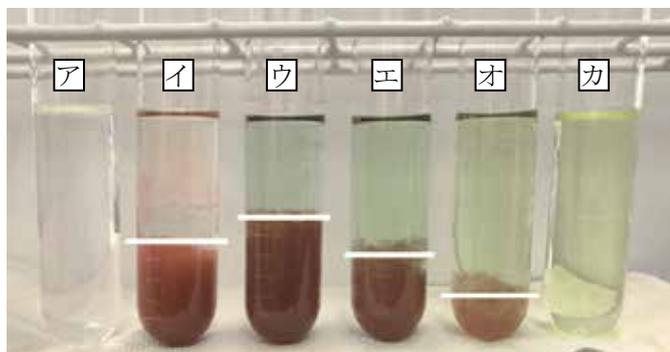


図 1

【結果】 表

	ア	イ	ウ	エ	オ	カ
塩化ニッケル（Ⅱ） 溶液の体積 [mL]	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10
DMG 溶液の体積 [mL]	10	8.0	6.0	4.0	2.0	0
Ni^{2+} の物質質量比 $n_{\text{Ni}} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{DMG}})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
目視の沈殿量の目盛り	沈殿無し	3.6	5.4	3.6	1.8	沈殿無し
反応後の溶液の色	無色	無色	緑	緑	緑	緑

問 1

Ni^{2+} の物質質量比を次式のように定義すると、用いた 2 種類の溶液のモル濃度は等しいので、この値は溶液の体積比で表すことができる。

$$\text{Ni}^{2+}\text{の物質質量比} = \frac{\text{Ni}^{2+}\text{の物質質量}}{\text{Ni}^{2+}\text{の物質質量} + \text{DMGの物質質量}} = \frac{\text{塩化ニッケル(II)溶液の体積}}{\text{溶液全体の体積}}$$

また、この実験で生成する沈殿量 [mL] と反応した Ni^{2+} の物質質量は比例の関係にあると考えてよい。

(1) 次の①～③について答えなさい。

① 表をもとに目視の沈殿量と Ni^{2+} の物質質量比の関係をグラフに表しなさい。

② この条件で沈殿量が最大となるときの Ni^{2+} の物質質量比を小数点第 2 位まで答えなさい。

③ この条件で沈殿量が最大となるときの塩化ニッケル (II) 溶液と DMG 溶液の体積を予想しなさい。

(2) 沈殿量が最大になると考えられる Ni^{2+} と DMG の物質質量比として最も適した数値を次のア～エから選び、記号で答えなさい。

ア $\text{Ni}^{2+} : \text{DMG} = 2 : 1$

イ $\text{Ni}^{2+} : \text{DMG} = 3 : 1$

ウ $\text{Ni}^{2+} : \text{DMG} = 1 : 3$

エ $\text{Ni}^{2+} : \text{DMG} = 1 : 2$

(3) (1)のように予想した理由を書きなさい。

問 2

(1) 問 1 の予想をもとに、次の【操作】を行い、沈殿量 [mL] を求めなさい。

【操作】

(iii) 問 1 で予想した量の Ni^{2+} 溶液と DMG 溶液をプラスチックメスピペットと安全ピペッターを用いて (p3 資料 1, 2 を参考) 目盛り付試験管にとり、(ii) と同様に $50\sim 60^\circ\text{C}$ のお湯を入れたビーカーに入れ、**10 分間反応させる**。

(iv) (iii) の後、試験管立てに試験管を立てて沈殿が沈むのを待つ。

※ 沈殿が十分に沈むまで時間がかかるので、他の実験を並行して行うこと。

(v) **お湯から出して 30 分後に**、試験監督の先生に申告し、試験管の写真を記録してもらう。(図 2) また、解答用紙にそのときの沈殿量 [mL] を記入する。

(2) この実験では、試験管の目盛りを利用して沈殿量 [mL] を求めたが、より正確な沈殿量を求めるには、どのような操作が必要か。使用する実験器具および方法を具体的に答えなさい。

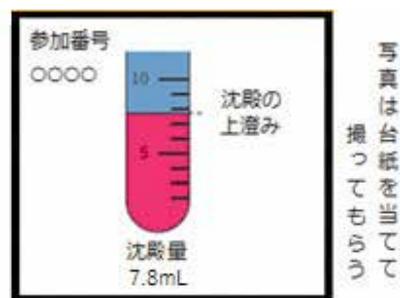


図 2 沈殿量の測定方法
上澄みの位置を 0.1mL 単位で読む

2

次の文章を読み、下の問いに答えなさい。

金属には水・空気・酸などと反応し、化合物を生成するものもあれば、それらと反応しにくく、安定した状態で存在するものもあります。例えば、 H_2 よりも陽イオンになりやすい亜鉛などの金属は酸の水溶液と反応させると電子を失って陽イオンとなり、 H_2 が発生します。また、異なる2種類の金属A、Bについて、金属Aの陽イオンを含む水溶液に金属Bの単体を入れると、金属Aが単体として析出し、金属Bが代わりに水溶液中に陽イオンとして溶け出すことがあります。このように、金属はそれぞれ陽イオンへのなりやすさが異なり、これを金属のイオン化傾向と呼んでいます。

イオン化傾向の大きい金属ほど電子を失って陽イオンになりやすく、下記のように金属をイオン化傾向の大きいものから順に並べた列はイオン化列といいます。

大 ←————— イオン化傾向 —————→ 小

(金属のイオン化列) Li K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb (H_2) Cu Hg Ag Pt Au

一般的な乾電池には1.5Vという電圧が記載されており、この電圧は電位差と呼ばれます。金属は水素を基準としてそれぞれが固有の電位という値をもっており、イオン化列はこの電位の低い順に金属を並べたものです。

例えば図3の金属Aと金属Bのように、異なる金属を電解質溶液に浸して回路をつくと、金属間の電位差によって電流が生じ、電池ができます。ここに電圧計をつなぐことで、流れる電流の向きと金属間の電位差を調べることができます。電圧計の+を金属Aに、-を金属Bにつなぎ、図4のように*電圧計の針が+にふれた場合、+側につないだ金属Aが正極となります。

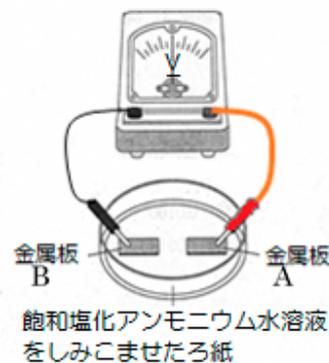


図3

電圧計の針は電流が流れてくる方向へふれるので、図5のように-にふれた場合は-側につないだ金属Bが正極となります。



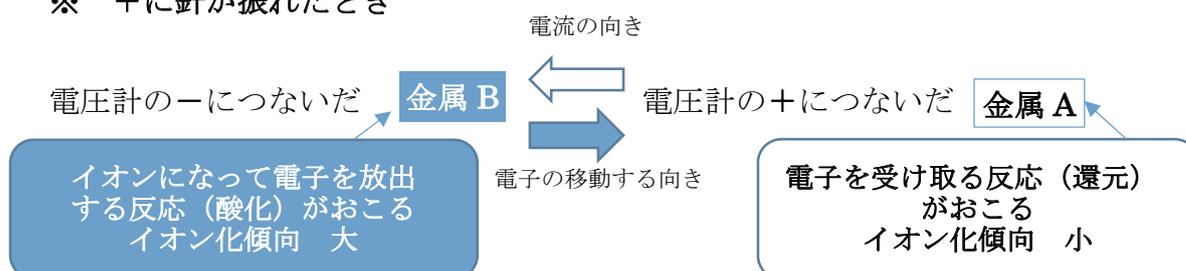
図4 +側につないだ電極が正極



図5 -側につないだ電極が正極

なお、電流の流れる向きと電子の移動する向きは反対です。

※ +に針が振れたとき



【操作】

- (i) シャーレにろ紙をしき，飽和塩化アンモニウム水溶液を十分にしみこませる。(＊金属が水溶液に沈まない程度)
- (ii) 図3のように2種類の金属を並べ，電圧計につけたみのむしリード線の先を金属片に押し当てて，針の振れる方向を調べる。
 - ＊必要に応じて金属は紙やすりでみがいてもよい
 - ＊測定を終えた金属は蒸留水で洗い，乾かしておく
- (iii) 金属の組み合わせ方は3通りある。

すべての組み合わせの電圧計の針がふれる方向を調べ，どちらの金属片が+極もしくは-極 となっているかを解答用紙の表に記録する。その際，マイナス端子は大きなレンジの端子から接続して，どちらの方向にふれるか確かめていく。
- (iv) +の方向に針がふれた場合は，マイナス端子は小さなレンジ (3V 端子) にして電位差も表に記録する。

問い

用意された金属 A～C はそれぞれ何であるか，表の結果をもとに答えなさい。また，なぜそのように考えたのか，その理由を説明しなさい。ただし，金属 A～C は「亜鉛 Zn・鉄 Fe・銅 Cu」のいずれかである。

3

次の文章を読み、下の問1、問2に答えなさい。

金属は身の回りの様々な場所に使われていますが、時間と共に化学反応を起こして単体でない状態になってしまう場合があります。これを腐食（さびること）といい、金属の種類によって様々な種類の「さび」が起こります。

用意された金属（鉄くぎ、銅線）を用いて金属のさびやすさとさびる条件を調べ、金属の腐食を進めている物質は何であるか考えてみましょう。

【操作1】

- (i) プラカップ A にろ紙を敷き、飽和食塩水をポリスポイトで2～4 mL 程度注ぐ。（ろ紙が完全に食塩水に浸る程度入れること）フェノールフタレイン溶液を5～6滴、ヘキサシアニド鉄（Ⅲ）酸カリウム水溶液を2滴程度、それぞれ点眼びんを用いて滴下する。
- (ii) (i) の中に図6のように銅線を巻き付けた鉄くぎを入れる。このとき、銅線の両端がろ紙に触れているようにする。
- (iii) 10分ほど静置して、変化の様子を観察する。

なお、ヘキサシアニド鉄（Ⅲ）酸カリウムは Fe^{2+} と反応し、濃青色の沈殿をつくる。

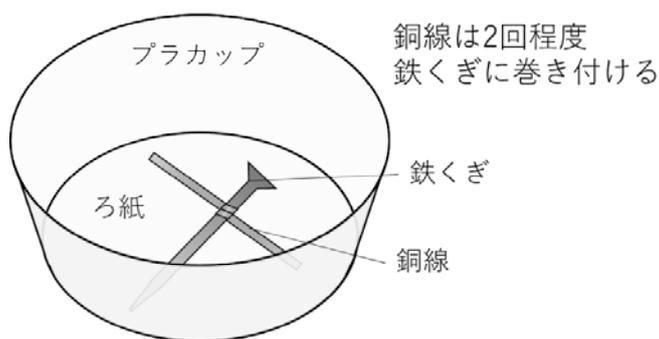


図6

問1

- (1) プラカップ A 内の変化の様子をかきなさい。赤と青の色ペンを用いて良い。
- (2) 実験結果から、
 - ① 酸化された金属を書きなさい。
 - ② ①の変化を電子 e^- を含むイオン反応式で答えなさい。
 - ③ また、鉄と銅はどちらがさびやすいか答えなさい。

【操作2】

(iv) ふたつきプラカップ B および C を用意する。プラカップ B, C の両方にろ紙を敷き、操作 1 と同様に銅線を巻き付けた鉄くぎを中に入れる。

※ この時、溶液はまだ中にいれてはいけない。

(v) (iv) のプラカップ B, C それぞれに穴の空いたふたをする。

(vi) プラカップ B に、図 7 のように一方の穴から窒素を約 3 秒間吹き込み、シールで両方の穴をふさぐ。

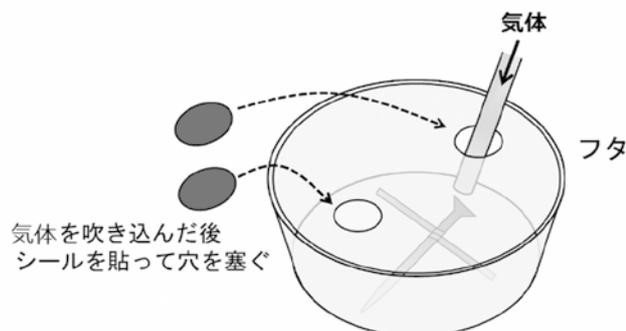


図 7

(vii) プラカップ C に、図 7 のように一方の穴から酸素を約 3 秒間吹き込み、シールで両方の穴をふさぐ。

(viii) プラカップ B の一方の穴をふさいでいるシールをはがし、(i) と同様に飽和食塩水、フェノールフタレイン溶液およびヘキサシアニド鉄(III) 酸カリウム水溶液を滴下する。その際、穴が開いている時間をできるだけ短くすることに気を付けること。

(ix) (viii) の後、素早くシールをもどして穴をふさぎ、プラカップ B を密閉した状態で操作 1 と同程度の時間、放置する。

(x) プラカップ C においても、(viii), (ix) の操作を行い、変化の様子を観察する。

問 2

(1) さびの原因となっている物質は何か。

(2) 操作 1 と操作 2 の結果を比較し、(1)の結果になった理由を考察して答えなさい。

